

**Process for continuous rectification separation of (meth)acrylic acid from a mixture containing (meth)acrylic acid, a solvent and an aldehyde comprises adding a primary amine and/or its salt**

**Patent number:** DE10218419  
**Publication date:** 2003-06-18  
**Inventor:** SCHROEDER JUERGEN (DE); MACHHAMMER OTTO (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C07C57/07  
- european:  
**Application number:** DE20021018419 20020424  
**Priority number(s):** DE20021018419 20020424

**Abstract of DE10218419**

Process for continuous rectification separation of (meth)acrylic acid from a mixture containing (meth) acrylic acid, a solvent and an aldehyde comprises adding a primary amine and/or its salt. The weight of the (meth)acrylic acid in the sump liquid in the rectification column is not more than its weight in the mixture to be separated. The ratio  $V$  formed from the boiling temperature  $ST$  and boiling pressure  $SP$  the sump liquid in the rectification column is not more than 1.5 degrees C/mbar. The boiling temperature is not more than 150 degrees C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

8.



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 18 419 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 C 57/07**

②① Aktenzeichen: 102 18 419.4  
②② Anmeldetag: 24. 4. 2002  
④③ Offenlegungstag: 18. 6. 2003

DE 102 18 419 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder: BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE	⑦② Erfinder: Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE; Schröder, Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE
---	---

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch
- ⑤⑦ Ein Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein niederes Aldehyd enthält unter Zusatz eines primären Amins, wobei das Verhältnis von Siedetemperatur und Siededruck der Sumpfflüssigkeit sowie die Siedetemperatur selbst begrenzt sind.

DE 102 18 419 A 1

## Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch.

[0002] (Meth)acrylsäure wird in dieser Schrift als verkürzte Schreibweise verwendet und steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0003] (Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete, z. B. Verwendung als Klebstoffe, von Bedeutung.

[0004] Unter anderem ist (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkanalen erhältlich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist (Meth)acrylsäure z. B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen, Acrolein, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder Methacrolein erhältlich. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methyläther des tert.-Butanols.

[0005] Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit Inertgasen wie Stickstoff, CO, CO<sub>2</sub>, gesättigten Kohlenwasserstoffen, Edelgasen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z. B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in (Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z. B. DE-A 44 05 059, EP-A 253409, EP-A 92097, DE-A 44 31 957 und DE-A 44 31 949).

[0006] Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgender Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acrylsäure sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, das im wesentlichen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte, enthält, aus welchen die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0007] Neben von (Meth)acrylsäure vergleichsweise einfach zu entfernenden und bei Folgeverwendungen der (Meth)acrylsäure weniger störenden Nebenprodukten wie z. B. Essigsäure, enthält das Reaktionsgasgemisch insbesondere auch mit (Meth)acrylsäure eng verwandte und daher von (Meth)acrylsäure schwer abtrennbare Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural (2-Furfural und 3-Furfural) und Crotonaldehyd (in dieser Schrift sollen unter Aldehyden insbesondere solche Aldehyde verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck im Bereich T<sub>S</sub> ± 60°C liegt bzw. im Bereich T<sub>S</sub> ± 50°C, bzw. ± 40°C, wobei T<sub>S</sub> der Siedepunkt von (Meth)acrylsäure bei Normaldruck (1 atm) ist) sowie zusätzlich gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid (bezogen auf die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure beträgt die Gesamtmenge dieser, bei Folgeverwendungen häufig erheblich störenden (z. B. wird die radikalische Polymerisation von (Meth)acrylmonomeren beeinträchtigt) Nebenkomponenten in der Regel ≤ 3 Gew.-%

und ≥ 100 Gew.ppm).

[0008] Üblicherweise erfolgt die Abtrennung nun so, daß man die (Meth)acrylsäure in einem Lösungsmittel absorbiert und nachfolgend das Absorbat extraktiv und/oder rektifikativ weiterbearbeitet, um eine möglichst reine (Meth)acrylsäure zu gewinnen (vgl. z. B. EP-B 717029, EP-A 1125912, EP-A 982289, EP-A 982287, DE-A 196 06 877 und DE-A 101 15 277).

[0009] Bestandteil einer solchen Trennsequenz ist nun häufig die kontinuierliche rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch.

[0010] Der Zweck des Zusatzes an einem primären Amin besteht dabei darin, mit dem wenigstens einen Aldehyd eine Verbindung zu bilden, die wesentlich schwerer siedet als das wenigstens eine Aldehyd selbst, um so die Trennung von (Meth)acrylsäure und Aldehyd zu erleichtern.

[0011] Gemäß der Lehre der EP-B 717029 soll die vorgenannte kontinuierliche rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure bei Siedetemperaturen der Sumpfflüssigkeit (darunter wird die Temperatur der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne verstanden) in der Rektifikationskolonne von 100 bzw. 220°C durchgeführt werden. Hinsichtlich des Siededrucks der Sumpfflüssigkeit (darunter wird der Druck in der Gasphase unmittelbar oberhalb der Sumpfflüssigkeit verstanden) enthält die EP-B 717029 keine generelle Lehre. Es wird lediglich empfohlen, dass der Kopfdruck 10 bis 100 mbar betragen soll. Die Empfehlung läßt jedoch keinen Rückschluss auf den Siededruck der Sumpfflüssigkeit zu, hängt dieser doch bei gegebenem Kopfdruck insbesondere von den verwendeten Kolonnenbauten, der fluidodynamischen Belastung und der Zusammensetzung der Sumpfflüssigkeit ab.

[0012] Lediglich im Ausführungsbeispiel der EP-A 717029 wird eine Angabe zum Sumpfdruck gemacht, der bei einer Sumpfsiedetemperatur von 160°C 100 mbar betragen soll.

[0013] Die unter diesen Bedingungen erzielte Freiheit der abgetrennten Acrylsäure an Aldehyden vermag jedoch nicht zu befriedigen.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Verfügung zu stellen, das eine bessere Abtrennung der (Meth)acrylsäure von dem wenigstens einen Aldehyd gewährleistet.

[0015] Demgemäß wurde ein Verfahren der kontinuierlich rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch (in der Regel ist beim erfindungsgemäßen Verfahren dieser Gewichtsanteil in der Sumpfflüssigkeit kleiner als im aufzutrennenden Gemisch), gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- das Verhältnis V gebildet aus Siedetemperatur S<sub>T</sub> (in °C) und Siededruck S<sub>p</sub> (in mbar) der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne ≤ 1,5°C/mbar beträgt und
- die Siedetemperatur S<sub>T</sub> ≤ 150°C ist.

[0016] Unter einem primären Amin werden dabei solche Verbindungen verstanden, die wenigstens eine  $\text{-NH}_2$ -Gruppe aufweisen.

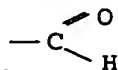
[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt  $V \leq 1,3$ , oder 1,1, besonders bevorzugt  $\leq 1,0$  oder  $\leq 0,8$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 0,7$  oder  $\leq 0,6$  oder  $\leq 0,5$ . In der Regel wird  $V$  beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch nicht  $\geq 0,1$ , häufig  $\geq 0,2$  oder  $\geq 0,3$  betragen.

[0018] Ferner ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn  $S_T \geq 130^\circ\text{C}$ , besser  $\leq 120^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $\leq 110^\circ\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 100^\circ\text{C}$ , mit besonderem Vorteil  $\leq 90^\circ\text{C}$  und mit ganz besonderem Vorteil  $\leq 80^\circ\text{C}$  beträgt.

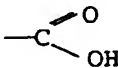
[0019] In der Regel wird  $S_T \geq 50^\circ\text{C}$ , häufig  $\geq 60^\circ\text{C}$  oder  $\geq 70^\circ\text{C}$  betragen.

[0020] Die Kombination kleiner Verhältnisse  $V$  und geringer Siedetemperaturen  $S_T$  ist erfindungsgemäße besonders günstig.

[0021] Die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich das erfindungsgemäß mitzuverwendende wenigstens eine primäre Amin nicht nur mit der



Gruppe des Aldehyds, sondern auch mit der



Gruppe der (Meth)acrylsäure umsetzt, wobei die letztere Reaktion vermutlich durch hohe  $S_T$ -Werte begünstigt wird. Als Konsequenz steht dann für das Aldehyd nicht mehr die Gesamtmenge an zugesetztem primärem Amin zur Verfügung, was die Trennung (Meth)acrylsäure/Aldehyd verschlechtert.

[0022] Während die Lehre der EP-B 717029 darauf abzielt, im Rahmen der rektifikativen Auftrennung als Sumpfflüssigkeit ein weitgehend an (Meth)acrylsäure freies Lösungsmittel zu gewinnen, das unmittelbar als Absorptionsflüssigkeit wiederverwendet werden kann, sind die geforderten Rahmenbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere dann anwendbar, wenn die Rektifikation so durchgeführt wird, daß die Sumpfflüssigkeit noch eine nennenswerte Menge an (Meth)acrylsäure enthält.

[0023] Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält die Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne noch 5 bis 50 Gew.-%, häufig 20 bis 35 Gew.-% an (Meth)acrylsäure.

[0024] Alle im erfindungsgemäß aufzutrennenden Gemisch enthaltenen, von (Meth)acrylsäure und Aldehyden verschiedenen, Bestandteile sollen in dieser Schrift als Lösungsmittelbestandteile betrachtet werden.

[0025] Als erfindungsgemäß geeignete zusetzende primäre Amine und/oder deren Salze seien beispielhaft genannt (aufgelistet wird der Einfachheit halber lediglich die Aminform; die Salze ergeben sich dazu entsprechend) Hydrazin und dessen Derivate wie z. B. Guanyldiazin (Aminoguanidin) und Phenylhydrazin, aromatische Amine, die vorzugsweise bis zu 12 C-Atome aufweisen, wie z. B. Anilin, o-, m-, p-Toluidin und o-, m-, p-Nitroanilin, Aminocarbonsäuren wie z. B. Glycin, Aminoalkohole wie z. B. Ethanolamin (2-Aminoethanol), aber auch kettenförmige, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine, die 1 bis 12 C-Atome aufweisen, wie z. B. Methylamin. Selbstverständlich kommen auch mehrwertige primäre Amine in Betracht. D. h., es eignen sich auch Verbindungen, die mehr als eine, beispielsweise 2, 3 oder 4  $\text{-NH}_2$ -Gruppen aufweisen. Bei-

spielhaft genannt seien 1,2-Diaminoethan, Putrescin (Tetramethyldiamin) und Cadaverin (Pentamethyldiamin).

[0026] Geeignete Salze der zuzusetzenden primären Amine sind insbesondere deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid. Beispielhaft genannt sei das Aminoguanidin-Hydrogencarbonat, wobei das Aminoguanidin-Hydrogencarbonat die vorzugsweise zugesetzte Aminoguanidinverbindung ist.

[0027] Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Gruppe primärer Amine sind die Hydrazide organischer Carbonsäuren. Als solche Hydrazide organischer Carbonsäuren kommen insbesondere in Betracht: Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) sowie die Mono- und Dihydrazide von 1 bis 10 C-Atome aufweisenden gesättigten aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren. Das sind insbesondere die Hydrazide von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure und Pentansäure. Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren kommen für die entsprechenden Hydrazide insbesondere diejenigen in Betracht, die 4 bis 8 C-Atome aufweisen. Ganz besonders geeignet sind das Dihydrazid der Adipinsäure und der Bernsteinsäure. Selbstverständlich können anstelle der Carbonsäurehydrazide auch deren Salze eingesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid in Betracht, wie z. B. Semicarbazidhydrochlorid.

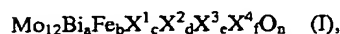
[0028] Die Menge des erfindungsgemäß zuzusetzenden primären Amins orientiert sich insbesondere am Aldehydgehalt des aufzutrennenden Gemisches, aus dem die (Meth)acrylsäure rektifikativ abzutrennen ist. Dieser läßt sich in dem Fachmann bekannter Weise, nach geeigneter Derivatisierung der Aldehyde, durch die Methode der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) ermitteln. Pro Mol aldehydischer Verunreinigungen wird man in der Regel wenigstens 0,5 Mol, normalerweise aber nicht mehr als 5 Mol, an primärem Amin zusetzen. Vorzugsweise beträgt die zuzusetzende Menge an primärem Amin, in gleicher Weise bezogen, 1 bis 3 Mol und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 Mol. Im Normalfall wird das erfindungsgemäß aufzutrennende Gemisch, bezogen auf die enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure, bis zu 3 Gew.-% Aldehyde enthalten.

[0029] Als das erfindungsgemäß erforderliche wenigstens eine Lösungsmittel kommen vor allem organische Lösungsmittel in Betracht. Unter diesen sind jene erfindungsgemäß vorteilhaft, deren Siedetemperatur bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden.

[0030] Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels (bei Normaldruck) wenigstens  $20^\circ\text{C}$ , insbesondere  $50^\circ\text{C}$ , stärker bevorzugt  $70^\circ\text{C}$  über dem Siedepunkt der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfasst, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von  $180$  bis  $400^\circ\text{C}$ , insbesondere von  $220$  bis  $360^\circ\text{C}$ . Geeignete Lösungsmittel sind hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A 43 08 087 offenbarte 1,2 Dimethylphthalat zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäu-

redimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chloride und Triarylkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. [0031] Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-% Diphenyl und Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphylo®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch. Dadurch reduziert sich die Verschmutzungsanfälligkeit der Anlagen.

[0032] Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Herstellung der Methacrylsäure durch gasphasenkatalytische Oxidation ausgehend von Methacrolein erfolgte. Insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, iso-Butan oder iso-Buten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß der EP-B 92097 oder der EP-B 58927 erzeugt wurde, und dieses insbesondere dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des tert.-Butanols, iso-Butan oder iso-Butens unter Verwendung einer katalytisch aktiven Masse der allgemeinen Formel I

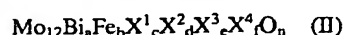


in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X<sup>1</sup> Nickel und/oder Kobalt,  
X<sup>2</sup> Thallium ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
X<sup>3</sup> Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,  
X<sup>4</sup> Silicium, Aluminium, Titan, und/oder Zirkonium,  
a 0,5 bis 5,  
b 0,01 bis 3,  
c 3 bis 10,  
d 0,02 bis 2,  
e 0 bis 5,  
f 0 bis 10 und

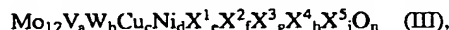
n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, bei Temperaturen von 300 bis 400°C und, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, ansonsten gemäß den Bedingungen der DE-A 40 23 239 erfolgte und das anfallende Methacrolein ohne Zwischenreinigung zur Weiteroxidation verwendet wurde. Dabei bewährt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des Methacroleins, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, gemäß den Ausführungen der DE-A 41 32 263 bei Temperaturen von 200 bis 350°C bzw. gemäß der DE-A 41 32 684 bei Temperaturen von 250 bis 400°C erfolgte.

[0033] Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere dann, wenn die Herstellung der Acrylsäure durch gasphasenoxidative Herstellung einstufig ausgehend von Acrolein oder zweistufig ausgehend von Propylen über Acrolein erfolgte. Dies gilt insbesondere dann, wenn für die katalytische Gasphasenoxidation des Propylens ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel II



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X<sup>1</sup> Nickel und/oder Kobalt,  
X<sup>2</sup> Thallium ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
X<sup>3</sup> Phosphat, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, und/oder Wolfram,  
X<sup>4</sup> Silicium, Aluminium, Titan, und/oder Zirkonium,  
a 0,5 bis 5,  
b 0,01 bis 3,  
c 3 bis 10,  
d 0,02 bis 2,  
e 0 bis 5,  
f 0 bis 10 und  
n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, und für die katalytische Gasphasenoxidation des Acroleins ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel III



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X<sup>1</sup> ein oder mehrere Alkalimetalle,  
X<sup>2</sup> ein oder mehrere Erdalkalimetalle,  
X<sup>3</sup> Chrom, Mangan, Cer und/oder Niob,  
X<sup>4</sup> Antimon und/oder Wismut,  
X<sup>5</sup> Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
a 1 bis 6,  
b 0,2 bis 4,  
c 0,5 bis 6,  
d 0,2 bis 6,  
e 0 bis 2,  
f 0 bis 3,  
g 0 bis 5,  
h 0 bis 40,  
i 0 bis 40 und

n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, verwendet wurde. Die Reaktionsgase der ersten Oxidationsstufe werden üblicherweise ohne Zwischenreinigung der zweiten Oxidationsstufe zugeführt.

[0034] Die üblicherweise angewendeten Reaktionsbedingungen können z. B. der DE-A 44 31 957 sowie der DE-A 44 31 949 entnommen werden.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann günstig, wenn das aufzutrennende (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel (in der Regel als Hauptbestandteile) und Aldehyde (in der Regel als Nebenbestandteile) enthaltende Gemisch aus den Reaktionsgasgemischen von Gasphasenoxidationen (z. B. den vorgenannten) als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption (gegebenenfalls mit anschließender Desorption durch Abstreifen mit einem Inertgas) gemäß der DE-PS 21 36 396, oder der DE-A 43 08 087, oder der DE-44 36 243, oder der EP-A 1125912, oder der EP-A 982287, oder der EP-A 982289, oder der DE-A 101 15 277, oder der DE-A 196 06 877 gewonnen wurden oder auf einen solchen zurückgehen.

[0036] In der Regel enthalten solche (und andere) erfindungsgemäß abzutrennende Gemische 5 bis 80, häufig 15 bis 70, vielfach 20 bis 50, oft 5 bis 35 Gew.-% (Meth)acrylsäure. Läßt man die enthaltenen Lösungsmittel ebenso außer Betracht wie die in der Regel enthaltenen Polymerisationsinhibitoren, bildet das Lösungsmittel bezüglich der vorgenannten numerischen Angaben im Normalfall den Differenzanteil zu 100 Gew.-%.

[0037] Mögliche enthaltene Polymerisationsinhibitoren sind z. B. Phenothiazin, Paramethoxyphenol, N-Oxylverbindungen, Paranitrosophenol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether etc. Bezogen auf enthaltene (Meth)acrylsäure beträgt der Gehalt an Polymerisationsinhibitoren übli-

cherweise einige Gew.ppm bis zu einige hundert Gew.ppm. [0038] Ganz besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur erfindungsgemäßen Auftrennung des Teilstroms IIIA aus der EP-A 982289 und des Teilstroms IIIA aus der DE-A 101 15 277 (insbesondere die Teilströme IIIA aus den Ausführungsbeispielen der beiden genannten Schriften).

[0039] In diesen Fällen soll die erfindungsgemäße Auftrennung bevorzugt in Rektifikationskolonne VI-I und VI-II erfolgen, wie es die beiden vorgenannten Schriften beschreiben.

[0040] Im Unterschied zur Lehre der EP-A 982289 bzw. der DE-A 101 15 277 wird man jedoch entweder bereits dem Teilstrom IIIA, oder am Kopf der Rektifikationskolonne VI-I und/oder kurz unterhalb der in der Rektifikationskolonne VI-II gelegenen Entnahmestelle der abgetrennten (Meth)acrylsäure das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin zuführen (insbesondere in den Ausführungsbeispielen beider Schriften).

[0041] Die Aminzugabe kann jedoch auch unterhalb der Zulaufstelle des Teilstroms IIIA in die Rektifikationskolonne VI-I erfolgen. Zum Beispiel kann die Aminzugabe im unteren Drittel der Rektifikationskolonne VI-I erfolgen. Auch eine Aminzugabe unmittelbar in den Sumpf der Kolonne ist erfindungsgemäß geeignet. Die Aminzugabe kann auch an allen oder an einer Teilmenge aller genannten möglichen Zugabestellen simultan erfolgen.

[0042] Die Brüdenkondensation am Kopf der Rektifikationskolonne VI-II erfolgt bevorzugt durch direkten Wärmeaustausch mit stabilisierter, gekühlter, bereits zuvor abgetrennter und kondensierter (Rein)Acrylsäure. Die diesbezüglich zu verwendende apparative Vorrichtung kann sowohl ein Sprühquench, als auch ein besprühter Wärmetauscher, als auch eine Bodenrückführung sein.

[0043] Auf diese Weise ist eine (Meth)acrylsäure abtrennbar, deren Aldehydgehalt  $\leq 100$  Gew.ppm, meist  $\leq 50$  Gew.ppm, oft  $\leq 20$  Gew.ppm und häufig  $\leq 10$  Gew.ppm beträgt.

Ihre Reinheit ist häufig  $\geq 99,95$  Gew.-%.

[0044] Erfindungsgemäß zweckmäßig werden gleichzeitig der Rücklauf und die Entnahme in der Kolonne VI-II mit Paramethoxyphenol stabilisiert.

[0045] Eine nachfolgende zusätzliche rektifikative Aufarbeitung der abgetrennten (Meth)acrylsäure zur weiteren Aldehydabtrennung kann so in der Regel entfallen, da solchermaßen abgetrennte (Meth)acrylsäure unmittelbar zur Herstellung von Polyacrylsäure bzw. deren partiell neutralisiertem Alkali (insbesondere Na)Salz eignet (durch radikalische Polymerisation), die als superabsorbierende Materialien (z. B. für Babywindeln) verwendbar sind.

[0046] Das heißt, das erfindungsgemäß aufzutrennende (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch wird bevorzugt so erzeugt, daß man ein durch katalytische Gasphasenoxidation erzeugtes (Meth)acrylsäure und Aldehyde enthaltendes, Reaktionsgasgemisch durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel abkühlt (quencht), die (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende organische Lösungsmittel abtrennt, das dabei resultierende Absorbat durch Teilverdampfung und/oder rektifikativ in zwei Teilmengen teilt, von denen die eine (Teilmenge 1) überwiegend das Lösungsmittel und die andere (Teilmenge 2) überwiegend die (Meth)acrylsäure enthält und die Teilmenge 2 dann erfindungsgemäß rektifiziert.

[0047] Bevorzugt wird man dabei die Teilverdampfung bei einem Druck zwischen 10 und 500 mbar und Verdampfungstemperaturen von 60 bis 210°C, bzw. bei einem Druck von 100 bis 300 mbar und Verdampfungstemperaturen von

90°C bis 200°C durchführen.

[0048] Sieht man von dem in der EP-A 982289 und in der DE-A 101 15 277 für den Teilstrom IIIA beschriebenen Rektifikationsverfahren zur (Meth)acrylsäureabtrennung ab, erfolgt die erfindungsgemäß rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure normalerweise in einer konventionellen Rektifikationskolonne, wobei die (Meth)acrylsäure über Kopf oder Seitenabzug entnommen wird.

[0049] Das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin wird dabei mit Vorteil (häufig kurz) unterhalb der Entnahmestelle der (Meth)acrylsäure der Rektifikationskolonne zugeführt. Als Rektifikationskolonne kommen dabei alle gängigen Typen in Betracht. D. h., die Rektifikationskolonne kann z. B. eine Lochbodenkolonne (z. B. Siedeboden, Ventilboden und/oder Dual-Flow-Boden), eine Glockenboden-, Füllkörper- und/oder Packungskolonne sein. Häufig wird eine Dual-Flow Bodenkolonne oder eine Glockenbodenkolonne verwendet. Mit Vorteil befindet sich die Stelle der kontinuierlichen Zufuhr des aufzutrennenden Gemisches von der untersten theoretischen Trennstufe aus betrachtet etwa am Ende des ersten Drittels der Strecke zwischen unterster und höchstgelegener theoretischer Trennstufe. Es kann jedoch auch in Dampfform unmittelbar in den Kolonnensumpf gegeben werden. Es kann für das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch eine Kolonne gemäß Fig. 2 der EP-A 982287 verwendet werden.

[0050] Erfindungsgemäß wichtig ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren mühelos in die in der EP-A 982289 (in Fig. 2) und DE-A 101 15 277 (Fig. 1 und Fig. 2) offenbarten Verfahren zur Gewinnung von (Meth)acrylsäure integriert werden kann, wobei das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin vorzugsweise dem Teilstrom IIIA und/oder in die Rektifikationskolonnen unter den in den beiden Schriften angegebenen sonstigen Randbedingungen zuge setzt wird.

[0051] In der Regel wird man die beim erfindungsgemäßen Verfahren dem Kolonnensumpf kontinuierlich zu entnehmende, noch vergleichsweise an (Meth)acrylsäure reiche Sumpfflüssigkeit, die daneben noch Lösungsmittel und die Verbindung aus Aldehyd und primären Amin enthält, zweckmäßig in den Quench des Reaktionsgemisches an der Gasphasenoxidation zurückführen.

[0052] Bei Bedarf kann man bei der erfindungsgemäßen Rektifikation der Sumpfflüssigkeit noch, vorzugsweise nichtionisches, Tensid und/oder Alkylarylsulfonsäure (z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure) zusetzen, wie es die DE-A 198 10 962, die DE-A 43 35 172 und die EP-A 648732 beschreiben.

[0053] Selbstredend läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mühelos in das Verfahren gemäß Fig. 1 der EP-A 982289 integrieren.

#### Beispiele

[0054] Wie in der EP-A 982289 beschrieben, wird ein erfindungsgemäß aufzutrennendes Gemisch, enthaltend 71 Gew.-% Acrylsäure, 27 Gew.-% eines Lösungsmittels (bestehend aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl), 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und als Restmenge sonstigen organischen Hochsiedern) 721 Gew.ppm Essigsäure, 4026 Gew.ppm Maleinsäureanhydrid, 250 Gew.ppm Phenothiazin und 1351 Gew. ppm Aldehyde, in einer Menge von 610 g/h auf der Höhe des zehnten Bodens in eine 35 Glockenböden umfassende (Durchmesser der Kolonne: 80 mm) Rektifikationskolonne geleitet und die Acrylsäure unter Vakuum auf der Höhe des sechsundzwanzigsten Glockenbodens entnommen.

[0055] Durch Variation des Kopfdruks wird die Siede-

temperatur und der Siededruck der Sumpfflüssigkeit variiert. Das Rücklaufverhältnis wird konstant auf einem Wert von 2,5 gehalten. Dem Rücklauf wird zusätzliches Phenothiazin zum Zweck der Kolonnenstabilisierung zugegeben. Unmittelbar unterhalb der Acrylsäureentnahmestelle wird Adipinsäuredihydrazid gelöst in entnommener Acrylsäure in einer Menge zugegeben, die der dreifachen molaren Menge an zu bindendem Aldehyd entspricht. Aus Gründen der Massenbalance wird kontinuierlich Sumpfprodukt entnommen.

[0056] Bei einer Siedetemperatur von 115°C und einem Siededruck von 100 mbar beträgt der Aldehydgehalt der entnommenen Acrylsäure 112 Gew.ppm.

[0057] Bei einer Siedetemperatur von 170°C und einem Siededruck von 100 mbar beträgt der Aldehydgehalt der entnommenen Acrylsäure 239 Gew.ppm.

#### Patentansprüche

Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß

das Verhältnis  $V$ , gebildet aus Siedetemperatur  $S_T$  (in°C) und Siededruck  $S_p$  (in mbar) der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne  $\leq 1,5^\circ\text{C}/\text{mbar}$  beträgt und die Siedetemperatur  $S_T \leq 150^\circ\text{C}$  ist.